

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

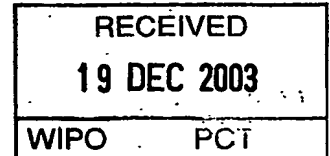
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司

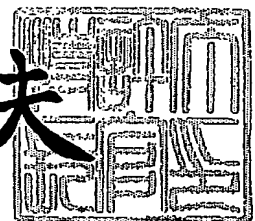


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-210

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07B 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 川合 健

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式
 会社 新潟工業所内

 【氏名】 稲政 顕次

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

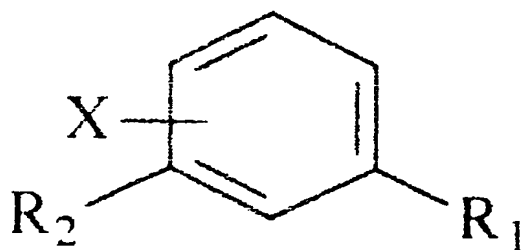
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルキル芳香族化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

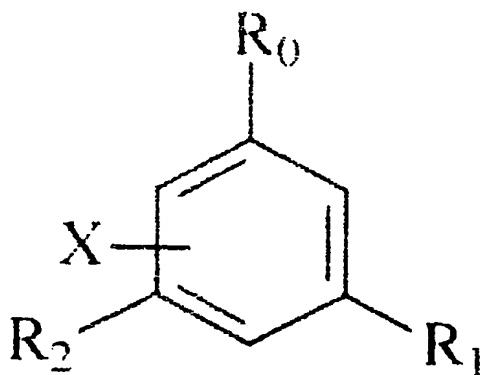
【請求項 1】 構造式 1 で表わされる置換芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、低級オレフィンを用いてアルキル反応を行った後、続いてルイス酸を加え前記ブレンステッド酸との共存下で異性化反応を行うことを特徴とする、構造式 2 で表わされるアルキル芳香族化合物の製造方法。

【化 1】



(1)

【化 2】



(2)

(但し、構造式 1 及び構造式 2 に於ける置換基 R₁、R₂は、アルキル基、ペルフ

ルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、若しくは置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。置換基Xは水素原子、アルキル基、アリール基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、若しくは置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。更に置換基Xは、隣接する置換基 R_1 、 R_2 の夫々と単独に又は両者と同時に結合することにより、置換基を有することのある多環式化合物を形成していても良い。また構造式2に於ける置換基 R_0 は、エチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、又はtert-ブチル基を表す。)

【請求項2】 構造式1で表わされる置換芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下で低級オレフィンと反応させる際、置換芳香族化合物に対するブレンステッド酸の使用モル比が1倍以上である、請求項1に記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項3】 構造式1で表わされる置換芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下で低級オレフィンと反応させる際の温度が -30°C 以上 50°C 未満である、請求項1、請求項2の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項4】 構造式1で表わされる置換芳香族化合物よりブレンステッド酸の存在下でアルキル化された置換芳香族化合物を、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際、構造式1で表わされる置換芳香族化合物に対するルイス酸の使用モル比が0.5倍以上である、請求項1から請求項3の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項5】 構造式1で表わされる置換芳香族化合物よりブレンステッド酸の存在下でアルキル化された置換芳香族化合物を、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際の温度が -30°C 以上 50°C 未満である、請求項1から請求項4の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項6】 ブレンステッド酸がHF、ルイス酸が BF_3 である、請求項1から請求項5の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項7】 低級オレフィンがエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンである、請求項1から請求項6の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【請求項 8】 構造式 1 及び構造式 2 に示される R_1 及び R_2 がメチル基、 X が水素原子であり、構造式 2 に示される R_0 がイソプロピル基である、請求項 1 から請求項 6 の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は置換芳香族化合物のアルキル化方法に関するものであり、より詳細にはエチレンあるいはプロピレン等の低級オレフィンを用いてアルキル化し、エチルベンゼン或いはクメン等のアルキルベンゼン類を製造する改良された方法に関するものである。アルキルベンゼン類は医薬や農薬、液晶、機能性色素、溶剤、エンジニアリングプラスチック用モノマー等の原料として有用な物質である。

【0002】

【従来の技術】

芳香族化合物のアルキル化方法としては、フリーデルクラフツアルキル化反応や固体酸触媒を使用する気相反応が広く知られている。

【0003】

従来から良く知られている様に芳香族化合物をアルキル化する場合、官能基効果(配向性)により原料の芳香環に置換するアルキル基の導入位置(オルソ・メタ・パラ位)が決まる。しかしながら、目的とする化合物が官能基の位置配向性に合致しない場合には目的化合物の位置異性体が生成物として得られるため、所望の位置にアルキル基を導入する目的で異性化反応やトランスアルキル化反応と言われる不均化反応を行わなければならない。

【0004】

例えばフリーデルクラフツアルキル化は、触媒として塩化アルミニウムの如きルイス酸触媒を用いるものであり、古くから知られている方法である。アルキル化剤として塩化アルミニウムを用いる方法は、アルキル化反応におけるモノアルキル体の選択率が低く、モノアルキル体とポリアルキル体とを蒸留で分離した後、ポリアルキル体をトランスアルキル化してモノアルキル体にするという複雑な工程を経ている(例えば特許文献 1 参照)。また、塩化アルミニウムを用いてア

ルキル化した後に固体酸性触媒を用いてトランスアルキル化を行う方法も開示されているが、この方法は、トランスアルキル化反応前に塩化アルミニウム及び助触媒として用いたHClを除去あるいは蒸留分離する必要があるため、複雑な多段工程となる（例えば特許文献2参照）。更に、塩化アルミニウムを触媒、臭化イソプロピルをアルキル化剤とし、ジクロロベンゼンのアルキル化反応を行った後、異性化反応、トランスアルキル化反応を経て3, 5-ジクロロアルキルベンゼンを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法も原料にハロゲン化アルキルを用いなければならないことや工程が複雑であることなど問題が多い（例えば特許文献3参照）。

【0005】

先述したように、塩化アルミニウムを用いるフリーデルクラフツアルキル化反応では工程が複雑となる。また原料に対する触媒の使用量が多く、反応で生じた種々の化合物と触媒が錯体を形成するため活性も失いやすい。更には反応終了後に生成物と塩化アルミニウムを分離するため反応混合物を水で処理する必要がある、その結果、塩化アルミニウムが水酸化アルミニウムとなり触媒再生が困難であるという欠点を有する。

【0006】

その他のルイス酸を用いるアルキル化反応として、ハロゲン化アルミニウムとヨウ素を触媒とし、 α -オレフィンをアルキル化剤とするメタキシレンのアルキル化反応が開示されている。しかしこの方法では、ハロゲン化アルミニウム以外にヨウ素が必要であることや、反応時間が2時間から7時間程度と長いなどの欠点を有する（例えば特許文献4参照）。また四フッ化チタンを用いた芳香族化合物のアルキル化方法が開示されているが、目的生成物の選択率が60～70%と十分ではない（例えば特許文献5参照）。

固体ルイス酸触媒を用いるアルキル化反応の例として、ペルフルオロアルキル基を有するスルホニル基を対アニオンとする希土類系触媒を用いる方法が開示されている。この方法は触媒の回収再使用が可能である点でハロゲン化アルミニウム触媒より優れた方法といえるが、触媒が高価なことやポリアルキル化反応が進行するためモノ置換体収率が30%程度、ジ置換体収率が10～30%程度、トリ

置換体が10%程度と選択率が低いことが問題として挙げられる（例えば特許文献6参照。）。

合成油（潤滑剤）を製造するためにBF₃のカルボン酸錯体を用いてアルキルベンゼンのジアルキル化を行う例が開示されている。この反応での目的生成物の収率は90%程度と高いが、反応時間が20時間以上と長いことや反応生成液の後処理が煩雑である等の欠点を有する（例えば特許文献7参照）。

【0007】

以上に述べたように、従来のルイス酸を触媒とするアルキル化反応は何れの方法も問題点を有していた。また全ての製造法に共通していることとして、反応が多工程で後処理が煩雑であるという問題点があり、工業生産には適さないものであった。

【0008】

塩化アルミニウムに代表されるルイス酸を触媒としたアルキル化反応は公知であるが、ブレンステッド酸であるHFを触媒としたアルキル化反応も公知である。また、HFをアルキル化触媒に用いる反応も開示されている。この方法は不活性な担体を充填した塔にHFとパラフィンを含むC₂～C₂₀オレフィンを流通させ、オクタン価の向上したガソリンを製造する方法に関するものであるが、その目的から生成物は種々の化合物の混合物であり選択的にアルキル化反応を行うものではない。例えば主生成物であるトリメチルペンタンでも重量割合が70%程度と選択率が低い（例えば特許文献8、特許文献9参照）。またメタキシレンのエチル化やイソプロピル化によるアルキルキシレン類の製造方法が開示されている。これらの特許・文献に記載されている方法では触媒としてHFとBF₃を同時に用いる形をとっているが、使用するHFの量が原料の置換芳香族化合物1モルに対して10～20モルと本発明の使用量より格段に多く、従って、触媒として使用したHFと目的生成物を分離・精製する効率も悪いと言う問題点を有する（例えば、特許文献10、特許文献11、特許文献12、非特許文献1参照）。

【0009】

その他の酸を用いたアルキル化方法としては、フッ素化スルホン酸触媒を用いた固定床アルキル化反応、ゼオライト触媒を用いた反応が挙げられる。しかしな

がら、フッ素化スルホン酸触媒を用いた例では、原料の芳香族化合物の転化率が 30%程度と充分でなく、また生成物も分枝状アルキル体の生成やポリアルキル体の生成等選択率に問題を有する（例えば、特許文献 13 参照）。また、ゼオライト触媒を用いたものは触媒と生成物の分離が容易である点では優れているものの、ポリアルキル体の副生率が 10%以上もあり、しかも、触媒が高価であることの問題を有する（例えば、特許文献 14、特許文献 15 参照）。

【0010】**【特許文献 1】**

特開昭 57-40419 号公報

【特許文献 2】

特開平 4-346939 号公報

【特許文献 3】

米国特許 5,030,777 明細書

【特許文献 4】

米国特許 4,943,668 明細書

【特許文献 5】

米国特許 4,048,248 明細書

【特許文献 6】

特開平 6-263656 号公報

【特許文献 7】

米国特許 4,158,677 明細書

【特許文献 8】

米国特許 4,783,567 明細書

【特許文献 9】

米国特許 4,891,466 明細書

【特許文献 10】

米国特許 2,766,307 明細書

【特許文献 11】

米国特許 2,803,682 明細書

【特許文献 12】

米国特許 2,803,683 明細書

【特許文献 13】

特開平 9-2982 号公報

【特許文献 14】

特開 2000-297049 号公報

【特許文献 15】

特開 2002-20325 号公報

【非特許文献 1】

D. A. McCaulay and A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., 77, 1803 (1955)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルキル芳香族化合物を製造するにあたり目的化合物の収率及び選択率が高くかつ触媒の回収再使用が可能である工業的に実施可能な方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

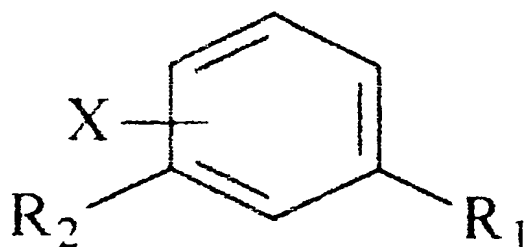
本発明者等がかかる事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、置換芳香族化合物と低級オレフィンとを HF の如きブレンステッド酸触媒の存在下でアルキル化し、続いて BF₃ の如きルイス酸を加えて分子内異性化反応を進行せしめることにより、温和かつ簡便な反応条件で目的とするアルキル芳香族化合物を高い収率及び選択率で安定的に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は構造式 1 で表わされる置換芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、低級オレフィンを用いてアルキル化反応を行った後、続いてルイス酸を加えブレンステッド酸との共存下で異性化反応を行い構造式 2 で表されるアルキル芳香族化合物を得る (1) から (8) に示すアルキル芳香族化合物の製造方法に関する。

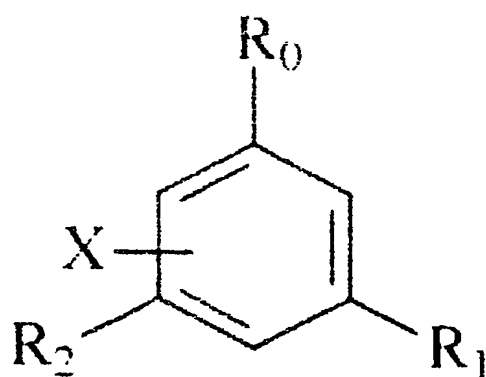
(1) 構造式 1 で表わされる置換芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、低級オレフィンを用いてアルキル反応を行った後、続いてルイス酸を加え前記ブレンステッド酸との共存下で異性化反応を行うことを特徴とする、構造式 2 で表わされるアルキル芳香族化合物の製造方法。

【化 3】



(1)

【化 4】



(2)

但し、構造式 1 及び構造式 2 に於ける置換基 R_1 、 R_2 は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、若しくは置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。置換基 X は R_1 又は R_2 夫々のオル位にある水素原子、アルキル基、アリール基、

ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、若しくは置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。更に置換基Xは、隣接する置換基 R_1 、 R_2 の夫々と単独に又は両者と同時に結合することにより、置換基を有することのある多環式化合物を形成していても良い。また構造式2に於ける置換基 R_0 は、エチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、又はtert-ブチル基を表す。)

(2) 構造式1で表わされる置換芳香族化合物を、プレンステッド酸の存在下で低級オレフィンと反応させる際、置換芳香族化合物に対するプレンステッド酸の使用モル比が1倍以上である、(1)に記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(3) 構造式1で表わされる置換芳香族化合物を、プレンステッド酸の存在下で低級オレフィンと反応させる際の温度が -30°C 以上 50°C 未満である、(1)、(2)の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(4) 構造式1で表わされる置換芳香族化合物よりプレンステッド酸の存在下でアルキル化された置換芳香族化合物を、ルイス酸とプレンステッド酸の共存下で異性化する場合、構造式1で表わされる置換芳香族化合物に対するルイス酸の使用モル比が0.5倍以上である、(1)から(3)の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(5) 構造式1で表わされる置換芳香族化合物よりプレンステッド酸の存在下でアルキル化された置換芳香族化合物を、ルイス酸とプレンステッド酸の共存下で異性化する場合の温度が -30°C 以上 50°C 未満である、(1)から(4)の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(6) プレンステッド酸がHF、ルイス酸が BF_3 である、(1)から(5)の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(7) 低級オレフィンがエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンである、(1)から(6)の何れかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

(8) 構造式1及び構造式2に示される R_1 及び R_2 がメチル基、Xが水素原子であり、構造式2に示される R_0 がイソプロピル基である、(1)から(

6) の何れかに記載 のアルキル芳香族化合物の製造方法。

【0014】

本発明では、特にブレンステッド酸としてHF、ルイス酸としてBF₃を用いることによって反応を好適に実施することができるが、従来のフリーデルクラフツアルキル化、或いはその改良法とは以下の点で全く異なっている。即ち、本発明の特徴は、従来のアルキル化に相当する工程をHFなどのブレンステッド酸のみで行い、異性化反応に相当する工程をHF及びBF₃などのブレンステッド酸・ルイス酸の錯形成により行わせる。つまり、BF₃などのルイス酸を導入する時期をずらすことにより、HFなどのブレンステッド酸を用いたアルキル化反応と、HF・BF₃錯体などのブレンステッド酸・ルイス酸錯体を用いた異性化反応があたかも一つの反応であるかの様に進行する。また、工程途中での触媒除去や生成物の蒸留分離を行うことなく1ポットで反応を行うことができる。このように、従来の方法に比べ反応成績に優れ、かつ工程上有利な点が多く公知の方法とは一線を画すものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。本発明では、先ず始めに前記の構造式1で表わされる置換芳香族化合物とアルキル化剤である低級オレフィンとをHFの如きブレンステッド酸触媒により反応させ、アルキル芳香族化合物とする。

アルキル化剤として用いる低級オレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等である。低級オレフィンの使用量は置換芳香族化合物1モルに対して0.5モルから1モルが好ましい。オレフィン基準の選択率はオレフィン使用量が少ないほど良好となるが、0.5モル以下とすることは工業的に現実的ではない。このアルキル化反応は、従来のフリーデルクラフツ触媒のようなルイス酸とブレンステッド酸の組合せによるアルキル化や、ルイス酸のみを触媒として用いる方法とは異なり、ブレンステッド酸のみで行うことを特徴とする。この段階でルイス酸、例えばBF₃を共存させるとアルキル化の進行を妨げるため好ましくない。

【0016】

アルキル化反応を行う際に用いるブレンステッド酸は、酸性度の強さ、回収分離のし易さ、ルイス酸と錯形成した時の均一性などから HF が好ましい。但し、HF と錯形成するルイス酸はアルキル化反応を妨げるのでこの段階で用いることは出来ない。HF は原料の置換芳香族化合物 1 モルに対して 1 モル以上は必要であり、好ましくは 2 ～ 5 モルである。

【0017】

反応温度は、 -30°C から 50°C 未満、好ましくは -20°C から 20°C が良い。 50°C より高いとポリアルキル化が進行し目的とするモノアルキル体の選択率が低くなる。また -30°C より低くても問題は無いが、特に過剰に冷却する必要はない。なおアルキル化反応を行った際、発熱により一時的に温度が上がることもあるが、冷却することにより速やかに温度が降下すれば本発明で記述する温度範囲はこの一時的な温度上昇を許容する。

【0018】

この工程では、芳香環に置換する官能基効果（配向性）によりオルソ・メタ・パラ位の特定部位への選択的なアルキル化が進行する。例えばメタキシレンとプロピレンから HF 触媒によるアルキル化を進行させることにより 2, 4-ジメチルクメンが生成する。

【0019】

次に同一反応容器内に BF_3 の如きルイス酸を導入することにより分子内アルキル基移動（異性化反応）を生じさせ前記構造式 2 に表わされる化合物となす。この分子内異性化反応はブレンステッド酸とルイス酸がアルキル芳香族化合物と錯形成する際に生じ、主生成物は錯体としてより安定な位置異性体、換言すれば塩基性の増したアルキル芳香族化合物であり、熱力学的な平衡組成と異なる組成で目的物が得られる。例えば、メタキシレンとプロピレンを HF 触媒でアルキル化反応させた結果生成する 2, 4-ジメチルクメンは、HF と BF_3 共存下で異性化反応が進行し 3, 5-ジメチルクメンが生成する。以上の様な反応、例えばメタキシレンとプロピレンにより 3, 5-ジメチルクメンを生成するアルキル化反応は、異性化反応工程で用いられる触媒が、HF のみ、或いは BF_3 のみ、若しくは、HF と BF_3 が最初のアルキル化反応工程から共存した場合には進行し

ない。

【0020】

BF_3 の使用量は原料の置換芳香族化合物 1 モルに対して 0.5 モル以上が好ましい。反応温度はアルキル化反応温度と同一でもよく、 -30°C から 50°C 未満、好ましくは -20°C から 20°C が良い。

【0021】

また本発明に用いる HF と BF_3 は分離回収再使用が可能な触媒であり、従来の塩化アルミニウムに見られるような触媒廃棄の問題は伴わない。反応後の HF と BF_3 は蒸留塔中、還流している炭化水素類と熱接触することで容易に分離回収し反応系へ再利用できる。また反応温度が充分低いため装置腐蝕等の問題も少ない。更に位置選択性が十分高いので、固体酸や他のルイス酸を用いた場合の反応生成物と比較して、目的生成物の分離精製が容易で蒸留分離工程を必要としないという特長を有する経済的な優れた工業プロセスである。

【0022】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0023】

実施例 1

電磁攪拌装置、邪魔板、ガス吹き込み口及び液供給口を備えた内容量 300 mL のハステロイ C 製オートクレーブに、メタキシレン 20 g (0.19 mol) を仕込み次に、無水 HF 18.8 g (0.94 mol) を液供給口からゆっくりと圧送し、 -10°C に冷却した。次に、プロピレン 7.9 g (0.19 mol) をガス吹き込み口から徐々にオートクレーブに導入した。導入終了後、攪拌を開始し 30 分間継続した。一旦攪拌を停止し BF_3 25.5 g (0.38 mol) をガス吹き込み口から徐々にオートクレーブに導入した。 BF_3 導入前の温度は -15°C であった。導入終了後、攪拌を再開し 30 分間継続した後反応を終了した。反応終了後、氷水中に反応生成物を注ぎ込んだ。トルエン 80 g により抽出し有機層を分離後、更に水層をトルエン 50 g で抽出した。2 つの有機層を合わせ

、炭酸水素ナトリウム水溶液及び純水で洗浄し、ガスクロマトグラフで分析した。3, 5-ジメチルクメンの収率はプロピレン基準で64%、選択率はプロピレン基準で92%であった。以下特記しない場合、全てプロピレン基準の成績を記す。

【0024】

実施例 2

電磁攪拌装置、邪魔板、ガス吹き込み口及び液供給口を備えた内容量6000 mLの Hastelloy C 製オートクレーブを用いて実施例 1 と同様に反応を行った。反応にはメタキシレン 2003 g (18.9 mol)、無水 HF 943 g (47.1 mol)、プロピレン 715 g (17.0 mol) を用いた。反応終了後、ベンゼンが還流している蒸留塔 (塔内圧 0.38 MPa、122℃) に反応液を毎時 300 mL、ベンゼンを毎時 600 g で供給し、塔頂から BF₃、冷却管下部抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液をエバポレーターで濃縮した後、蒸留 (塔内圧 0.0133 MPa、段数 12 段、還流比 10) した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1925 g 得た (留出温度 129℃)。純度は 99.2% であり単離収率は 76% であった。

【0025】

実施例 3

実施例 2 と同様に反応を行った後、ベンゼンが還流している蒸留塔 (塔内圧 0.49 MPa、136℃) に反応液を毎時 300 mL、ベンゼンを毎時 600 g で供給し、塔頂から BF₃、冷却管抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液をエバポレーターで濃縮した後、実施例 2 と同様に蒸留した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1911 g 得た。純度は 99.0% であり単離収率は 76% であった。

【0026】

実施例 4

実施例 2 と同様に反応を行った後、ヘキサンが還流している蒸留塔 (塔内圧 0

38 MPa、110℃) に反応液を毎時 140 mL、ヘキサンを毎時 430 g で供給し、塔頂から BF₃、冷却管抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのヘキサン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのヘキサン溶液をエバポレーターで濃縮した後、実施例 2 と同様に蒸留した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1872 g 得た。純度は 98.7% であり単離収率は 74% であった。

【0027】

実施例 5

プロピレンの導入量を 4.0 g (0.09 mol) とした以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 74%、選択率は 91% であった。プロピレンの使用量をメタキシレン 1 モルに対して 0.5 モルとすることで、1 モルとした場合の 64% よりも収率が向上することが分かる。

【0028】

実施例 6

HF 量を 9.4 g (0.47 mol)、BF₃ 量を 12.8 g (0.19 mol) とした以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 70%、選択率は 94% であった。HF 量及び BF₃ 量をメタキシレン 1 モルに対して各々 2.5 モルと 1 モルとすることで、5 モル及び 2 モルとした場合の 92% よりも選択率が向上することが分かる。

【0029】

実施例 7

メタキシレンの代わりにプソイドキュメンを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 2, 3, 5-トリメチルクメンの収率はプソイドキュメン基準で 74%、選択率はプソイドキュメン基準で 99% であった。

【0030】

比較例 1

B F₃を加える順番をプロピレンの前にしたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 9 %、選択率は 99 %であった。選択率は高いものの収率が著しく低いことが分かる。

【0031】

比較例 2 から 7

H F とプロピレンの量（メタキシレンに対するモル比）を変えて比較例 1 と同様に実験を行った。得られた 3, 5-ジメチルクメンの収率、選択率を表 1 にまとめて記載した。

B F₃をプロピレン供給前に添加すると、H F やプロピレンの量を変化させても、収率、選択率ともに十分な成績は得られないことが分かる。

【表 1】

表 1.

番号	各薬剤のメタキシレンに対する使用モル比		3, 5-ジメチルクメンの取得成績	
	H F / メタキシレン	プロピレン / メタキシレン	収率 (%)	選択率 (%)
比較例 2	5	0.6	4	58
比較例 3	6	4	45	68
比較例 4	10	4	46	76
比較例 5	5	11	0	0
比較例 6	5	4	19	47
比較例 7	20	4	48	50

【0032】

比較例 8

B F₃を加えないこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 7 %、選択率は 13 %であった。また 2, 4-ジメチルクメンの収率が 27 %であった。B F₃を加えないと異性化反応が進行しないことが分かる。

【0033】

比較例 9

HF 量を 60 g (3.0 mol)、プロピレン量を 32 g (0.75 mol) とした以外は比較例 8 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 0.2%、選択率は 0.2% であった。また 2, 4-ジメチルクメンの収率が 0.5%、ジイソプロピルメタキシレンの収率が 70% であった。HF 量とプロピレン量を増やすと、ジ置換体の収率が著しく増加し、目的生成物は殆ど得られないことが分かる。

【0034】

比較例 10

HF、BF₃、プロピレンを全て導入した後の反応時間を 6 時間とした以外は比較例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 1.1%、選択率は 27% であった。また 2, 4-ジメチルクメンの収率が 0%、ジイソプロピルメタキシレンの収率が 0.1% であった。反応時間を長くしてもアルキル化反応物が殆ど得られないことから、BF₃ が共存するとアルキル化反応が進行せず安定なメタキシレン/HF/BF₃ 錯体が形成していることが分かる。

【0035】

比較例 11

HF を加えずに実施例 1 と同様の反応を行った。BF₃ 量は 19.2 g (0.28 mol) とし、HF を加えない分反応時間を 30 分とした。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 0.9%、選択率は 2.4% であった。HF を加えないとアルキル化反応が進行しないことが分かる。

【0036】

【発明の効果】

通常は芳香核の特定位置への導入が難しいアルキル芳香族化合物の製造に於いて、医農薬、電子材料用途等の機能化学品中間体として有用なアルキル芳香族化合物を、原料の置換芳香族化合物より高収率かつ高選択的に製造する手段を提供する。また、本製造方法では使用した触媒を回収再使用することができるので経済

的で環境に対する負荷も少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルキル芳香族化合物を製造するにあたり、目的化合物を高い位置選択性で得る工業的に実施可能な方法を提供する。

【解決手段】 原料の置換芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、低級オレフィンを用いてアルキル反応を行った後、続いてルイス酸を加え前記ブレンステッド酸との共存下で異性化し、目的のアルキル芳香族化合物を製造する。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 8
受付番号	5 0 2 0 1 6 5 8 0 4 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月 1日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 P2002-210
【提出日】 平成15年10月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-319608
【補正をする者】
【識別番号】 000004466
【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100117891
【弁理士】
【氏名又は名称】 永井 隆
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究
所内
【氏名】 川合 建
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟
工業所内
【氏名】 稲政 顕次

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社